

ẢNH HƯỞNG CỦA ACID CLOHYDRIC ĐẾN MỨC ĐỘ TRÙNG HỢP CỦA TINH BỘT BẮP

Tóm tắt: Hiện nay, có rất nhiều phương pháp dùng để làm biến tính tinh bột. Trong đó, sử dụng acid được dùng rất phổ biến trong công nghệ thực phẩm, đặc biệt là dùng dung dịch acid HCl vì hiệu suất cao, giá rẻ và phản ứng xảy ra nhanh... Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng tinh bột được sản xuất từ bắp, tác nhân gây biến tính cấu trúc hạt tinh bột là dung dịch HCl 0.5N. Kết quả đạt được tinh bột bắp biến tính ở tỉ lệ dịch huyền phù tinh bột 20% (w/v), tỉ lệ acid/dịch tinh bột là 2/1 (v/v), thời gian biến tính 120 phút ở 50°C, mức độ trùng hợp (DP_n) đạt giá trị nhỏ nhất là 254. Mặt khác, tinh bột sau biến tính có bề mặt sần sùi, bị vỡ thành nhiều mảnh nhỏ. Hình dạng và kích thước khác hẳn so với ban đầu... Dựa vào kết quả này, có thể điều chỉnh mức độ trùng hợp của tinh bột bắp thích hợp với nhiều loại sản phẩm khác nhau.

Từ khóa: Biến tính acid, DLS, bắp, SEM, tinh bột.

I. GIỚI THIỆU

Tinh bột được ứng dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Trong đó tinh bột biến tính góp phần to lớn trong công nghệ thực phẩm nói chung và trong công nghệ sản xuất bánh kẹo, nước giải khát... nói riêng. Có nhiều phương pháp biến tính tinh bột như phương pháp vật lý, hóa học và sinh học. Biến tính bằng phương pháp sinh học chủ yếu sử dụng enzyme để cắt mạch tinh bột tuy hiệu quả cao nhưng đòi hỏi nhiều thiết bị phức tạp, đắt tiền... Biến tính vật lý thì khá hạn chế, chỉ có một số loại biến tính nhất định. Trong khi đó, dùng phương pháp biến tính hóa học thì đơn giản hơn, hiệu quả khá tốt, quá trình biến tính nhanh và rẻ tiền. Biến tính tinh bột theo phương pháp hóa học có thể tiến hành theo nhiều hướng khác nhau như: oxi hóa, tạo liên kết ngang, ester hay ether hóa... Do đó, hiện nay phương pháp này sử dụng khá rộng rãi, song song với phương pháp biến tính sinh học. Phương pháp biến tính acid đơn giản nhất được nhiều nhà nghiên cứu đề xuất vì hiệu suất cao, dễ tiến hành thí nghiệm^[2]. Qua đó, tinh bột

sau biến tính bằng acid sẽ giảm độ nhớt, tăng khả năng tạo gel, được sử dụng rất nhiều trong công nghệ sản xuất gum, mì nui và mứt jelly.

Tinh bột được thu nhận từ hạt bắp nghiên cứu. Đây là một trong những nguồn nguyên liệu rất phổ biến ở các nước Đông Nam Á. Tuy tinh bột bắp được ứng dụng trong nhiều ngành khác nhau như thức ăn chăn nuôi, các loại bột dùng làm nước sốt, chế biến bánh kẹo, bắp rang bơ... nhưng trong lĩnh vực tinh bột biến tính (đặc biệt là biến tính bằng acid) từ bắp ở Việt Nam còn bỏ ngõ, ít được quan tâm nghiên cứu đặc biệt là mức độ biến tính và cấu trúc tinh bột sau tác động của acid. Do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát khả năng biến tính của tinh bột bắp bằng dung dịch HCl, đồng thời kiểm tra kích thước và hình dạng tinh bột bắp sau biến tính để hiểu rõ sự tác động của HCl đến tinh bột bắp, tạo một hướng nghiên cứu mới nhằm ứng dụng nguồn nguyên liệu dồi dào này.

II. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

|| Lê Phạm Tấn Quốc⁽¹⁾
|| Trương Hoàng Duy⁽¹⁾
|| Trần Thị Hồng Cẩm⁽²⁾
|| Phạm Thị Kim Ngọc⁽³⁾

⁽¹⁾Viện Công nghệ Sinh học và Thực Phẩm, Trường ĐH Công Nghiệp Tp. HCM

⁽²⁾Khoa Công nghệ Thực Phẩm, Trường ĐH Công nghiệp Thực Phẩm Tp. HCM

⁽³⁾Khoa hóa học và Công nghệ Thực Phẩm, Trường ĐH Bà Rịa-Vũng Tàu

Tinh bột bắp có thương hiệu Knorr, có nguồn gốc và chất lượng ổn định. Dạng bột mịn, màu trắng, không tạp chất và mùi lạ. Kết quả kiểm tra một số thông số cơ bản ban đầu: Độ ẩm 11%, tinh bột 83%, chỉ số P = 900.

HCl nồng độ 36-38% và NaOH độ tinh khiết >96% xuất xứ từ công ty hóa chất Guandong Guanghua (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu a. Nội dung nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp biến tính acid nhẹ tinh bột trong môi trường nước^[2] để khảo sát lần lượt ảnh hưởng của các yếu tố cụ thể: nồng độ tinh bột bắp, tỉ lệ acid HCl 0.5N/dịch tinh bột, thời gian và nhiệt độ biến tính đến mức độ trùng hợp P_n.

Phương pháp tiến hành: Tinh bột được hòa trộn với nước để đạt nồng độ mong muốn, sau đó gia nhiệt cho tới nhiệt độ khảo sát. Bổ sung dung dịch HCl 0.5N và khuấy từ trong một khoảng thời gian và nhiệt độ nhất định. Kết thúc quá trình biến tính, trung hòa acid HCl bằng dung dịch NaOH 1N đưa về pH=7. Để lắng, gạn bỏ bớt nước phía trên mặt,

sau đó, ly tâm và rửa nhiều lần để thu hồi tinh bột rồi sấy ở 50°C cho tới khi độ ẩm đạt 12%, nghiền mịn qua rây 125µm, thu được tinh bột biến tính.

b. Các phương pháp phân tích

- Xác định độ ẩm của nguyên liệu tinh bột và tinh bột biến tính theo TCVN 7035:02

- Xác định hàm lượng tinh bột theo AOAC 2010 (920.44).

- Xác định kích thước và vi ảnh bằng phương pháp tán xạ laser (DLS) và chụp vi ảnh điện tử (SEM)

- Xác định hệ số trùng hợp: Cân chính xác 1g tinh bột biến tính, hòa tan trong 35ml nước cất, lắc đều, thêm 60ml KIO₄ ở nhiệt độ phòng trong bóng tối suốt 24 giờ. Kết thúc phản ứng, cho 7ml ethylene glycol lắc đều trong 10 phút. Sau đó, đem đi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0.01N, với chỉ thị là metyl red 0.1%. Công thức tính hệ số trùng hợp^[3]:

$$P_n = \frac{a.3}{162.b}$$

Với a: khối lượng tinh bột khô, g
b: Số mol acid focmic tạo

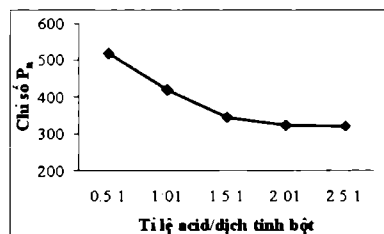
thành, mol
Với b = $\frac{C_{N NaOH}.V_{NaOH}}{1000}$

Các thí nghiệm tiến hành lặp lại 3 lần và được xử lý số liệu thống kê bằng phần mềm Stagraphics Centurion XV Version 15.1.02 với p_{value}=0.05.

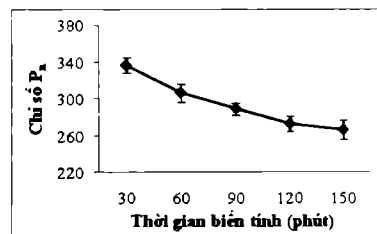
III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ acid và dịch tinh bột

Cố định nồng độ tinh bột 20% (w/v), duy trì quá trình biến tính ở 55°C, trong 60 phút để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ acid HCl 0.5N đến khả năng thủy phân tinh bột. Tinh bột nguyên chất ban đầu có mạch khá dài và khả năng hòa tan rất thấp, độ nhớt cao. Khi tăng lượng acid, số ion H⁺ tăng và thủy phân tinh bột



Hình 1. Sự thay đổi mức độ trùng hợp P_n theo tỉ lệ acid/dịch tinh bột



Hình 2. Sự thay đổi mức độ trùng hợp P_n theo thời gian biến tính

nhanh hơn. Ion H⁺ xâm nhập vào tinh bột bằng cách khuếch tán và cắt các phân tử polymer trong hạt. Trong hạt tinh bột, những liên kết (1,4) α - D- glucozite đều có mặt trong vùng kết tinh hạt, liên kết (1,6) α - D- glucozite ở vùng vô định hình, do đó liên kết (1,6) lỏng lẻo, nhạy cảm và dễ bị tiếp cận hơn khi có sự hiện diện của enzyme và acid. Trong quá trình biến tính bằng acid, ion H⁺ tấn công vào nguyên tử oxi trong liên kết glycozite và thủy phân những liên kết này^[4]. Acid sẽ tấn công từ bề mặt hạt tinh bột và sau đó tấn công sâu vào bên trong^[5]. Khi tăng tỉ lệ acid đồng nghĩa với nồng độ tinh bột trong dịch thủy phân giảm, acid sẽ dễ dàng phân cắt tinh bột làm cho chỉ số P_n giảm (Hình 1).

Việc lựa chọn nồng độ tinh bột 20% để có chỉ số P_n nhỏ nhất cũng phù hợp với nhận định của Ali và Kempf (1986)^[2], các tác giả cho rằng nồng độ tinh bột tốt nhất trong quá trình thủy phân bằng acid trong khoảng 10-30%. Kết quả thu nhận được có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê giữa các mẫu ở p_{value}=0.05; tuy nhiên chỉ ở tỉ lệ acid/dịch tinh bột ở 2/1 và 2.5/1 thì không có sự khác biệt. Với lượng acid ít hơn và chỉ số P_n tương đồng nhau (323.6±1.9), do đó tỉ lệ acid/dịch tinh bột 2/1 là thích hợp nhất cho các khảo sát tiếp theo.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian biến tính

Cố định nồng độ tinh bột 20% (w/v), tỉ lệ acid/dịch tinh bột 2/1

(v/v) theo phần 3.1, duy trì quá trình biến tính ở 55°C, thay đổi thời gian biến tính để khảo sát mức độ thủy phân tinh bột.

Hình 2 cho thấy khi tăng thời gian biến tính thì mức độ thủy phân sẽ tăng, chỉ số P_n sẽ giảm. Kết quả thu nhận được có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở p_{value}=0.05; tuy nhiên tại thời gian biến tính 120 phút và 150 phút thì không có sự khác biệt với giá trị P_n lần lượt là 273 ± 8.1 và 268 ± 12.2.

Thời gian thủy phân càng lâu thì tác nhân ion H⁺ càng có nhiều cơ hội để thâm nhập dần vào bên trong hạt tinh bột và phá hủy cấu trúc hạt. Sự phá vỡ các liên kết glucozite xảy ra càng nhiều, các phân tử dextrin được tạo ra nhiều hơn, thúc đẩy sự hình thành của nhiều nhóm OH glucozite làm giảm mức độ trùng hợp P_n. Trong thời gian đầu, P_n giảm nhanh sau đó giảm chậm dần là do lúc đầu tinh bột có nhiều amylopectin, các liên kết (1,6) α - glucozite nằm ở vùng vô định hình và các liên kết amyloza mạch dài nên dễ dàng tiếp xúc với acid. Càng về sau thì các mạch tinh bột càng ngắn dần nên khả năng tiếp xúc của mạch tinh bột và acid giảm nên tốc độ thủy phân càng chậm. Chính vì vậy mà mức độ trùng hợp ngày càng giảm theo độ tăng của thời gian biến tính^[6].

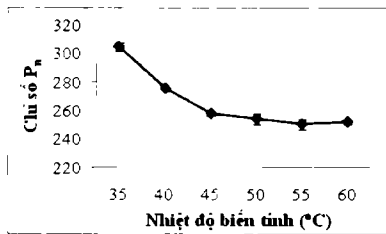
Như vậy, dựa trên các thông số khảo sát, thời gian biến tính 120 phút là thông số tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của

nhệt độ biến tính

Cố định các thông số tối ưu như nồng độ tinh bột đầu là 20% (w/v), tỉ lệ acid/dịch tinh bột 2/1 (v/v) theo phần 3.1, thời gian biến tính là 120 phút theo phần 3.2 và khảo sát thông số nhiệt độ biến tính.

Nhiệt độ hồ hóa của hầu hết các loại tinh bột đều nằm trong khoảng 60-85°C. Phương pháp này chỉ gây biến tính nhẹ tinh bột trong môi trường acid loãng, do đó nhiệt độ nghiên cứu sẽ thấp hơn nhiệt độ hồ hóa. Chỉ số P_n giảm nhanh từ nhiệt độ 35°C đến 60°C (Hình 3). Kết quả thu nhận có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở $p_{value}=0.05$. Tuy nhiên, ở giá trị từ 50°C đến 60°C thì không có sự khác biệt.

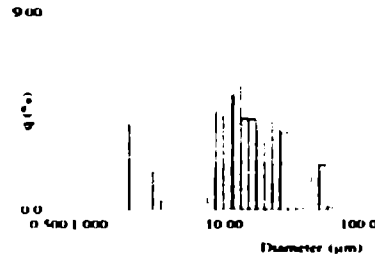


Hình 3. Sự thay đổi mức độ trùng hợp P_n theo nhiệt độ biến tính

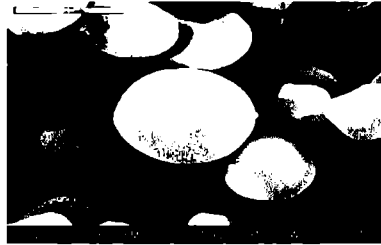
Đối với các nghiên cứu trước đây, nhiệt độ biến tính là một yếu tố ảnh hưởng rất lớn tới sự cắt mạch của tinh bột. Nhiệt độ biến tính cao, ion H^+ trở nên linh động hơn, kết hợp với việc gia tăng kích thước và thể tích tinh bột điều này sẽ làm ion H^+ gia tăng khả năng khuếch tán vào trong hạt và phá vỡ cấu trúc tinh bột, mạch ngắn được tạo ra càng nhiều. Do đó, chỉ số P_n sẽ giảm làm cho tinh bột có khả năng tăng độ hòa tan và giảm độ nhớt. Dựa vào các kết quả nhận được ở 50°C, chỉ số P_n đạt thấp nhất là 254.25 ± 3.5 . Do đó, ở 50°C là nhiệt độ tối ưu cho quá trình biến tính.

3.4. Kiểm tra sự thay đổi về kích thước, hình dạng của tinh bột trước và sau biến tính

a. Sự thay đổi của kích thước hạt tinh bột



Hình 4. Mật độ và kích thước hạt tinh bột bắp trước khi biến tính



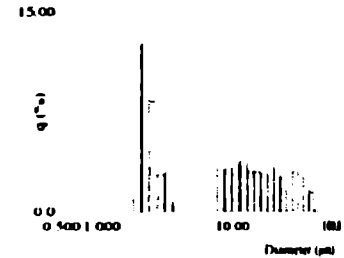
Hình 6. Vi ảnh tinh bột bắp trước khi biến tính (x1500)

Hạt tinh bột bắp nguyên liệu có đường kính hạt phân bố từ 5µm đến khoảng 100µm. Tuy nhiên, khoảng 50% kích thước hạt có kích thước dao động từ 5÷15µm (Hình 4). Hạt tinh bột bắp sau biến tính có kích thước nhỏ hơn trước biến tính, tuy nhiên sự giảm kích thước này không đáng kể, hạt ở kích thước 6-7µm có nhiều nhất là 10 và 12%, phần còn lại dao động từ 2-3% ở hạt có đường kính từ 10-58µm (Hình 5).

Kết quả này có thể được giải thích là do quá trình thủy phân chủ yếu diễn ra ở lớp vỏ ngoài cùng của hạt tinh bột, quá trình biến hình sẽ làm cho lớp vỏ này bị bào mòn, làm giảm nhẹ kích thước hạt tinh bột.

b. Vi ảnh của các hạt tinh bột biến tính

Hình 6 cho thấy tinh bột bắp sử dụng trong nghiên cứu đa số có dạng hình cầu hay hình trứng, hạt có bề mặt trơn láng, ít khiếm khuyết trên bề mặt. Khi so sánh với tinh bột sau biến tính (Hình 7), hình dạng cơ bản của cà tinh bột bắp trước và sau khi biến tính có sự thay đổi rõ rệt, các hạt tinh bột biến tính có bề ngoài lớp vỏ hạt sần sùi, loang lỗ, trầy xước và bị vỡ thành nhiều mảnh nhỏ do tác động của quá trình



Hình 5. Mật độ và kích thước hạt tinh bột bắp sau khi biến tính



Hình 7. Vi ảnh tinh bột bắp biến tính acid (x1500)

thủy phân dưới ảnh hưởng các điều kiện môi trường, nhiệt độ và thời gian... làm cho vỏ hạt không còn giữ được trạng thái ban đầu. Kết quả này cũng tương đồng với một số nghiên cứu biến tính acid từ các loại tinh bột khác như tinh bột khoai mì, sắn dây, huỳnh tinh^[1], tinh bột hạt đậu lăng^[7].

IV. KẾT LUẬN

Sau quá trình khảo sát đã tìm ra được một số thông số ảnh hưởng đến khả năng thủy phân của tinh bột bắp bằng acid HCl, chỉ số P_n đạt được thấp nhất 254 ở nồng độ huyền phù tinh bột 20% (w/v), tỉ lệ acid/dịch tinh bột là 2:1 (v/v), thời gian biến tính 120 phút ở 50°C. Kích thước và hình hạt tinh bột đều thay đổi so với trước biến tính. Quá trình biến tính acid nhanh, đơn giản, sử dụng hóa chất thông dụng và rẻ tiền. Sản phẩm tạo thành có thể được ứng dụng trong một số ngành thực phẩm như công nghệ chế biến bánh kẹo, mì nui...

L.P.T.Q, T.H.D, T.T.H.C,
P.T.K.N

(Xem tiếp trang 33)